

ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ДИАГНОСТИКИ

PACSnumbers: 65.40.De, 71.45.Gm, 73.20.Mf, 73.50.Mx, 79.20.Hx, 79.20.Uv, 82.80.Pv

Термічне розширення поверхні стопу FeNi51

М. О. Васильєв, В. М. Шиванюк, В. М. Колесник, С. М. Волошко*,
В. В. Янчук*, І. О. Круглов*

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна*

Вперше низькоенергетичну плазмонну спектроскопію на відбивання застосовано для визначення коефіцієнта термічного розширення (КТР) поверхні полікристалічного стопу FeNi51. Експеримент проведено за умов надвисокого вакууму. Методу визначення КТР засновано на мірянні температурної залежності зсувів енергії поверхневих і об'ємних плазмонів у інтервалі температур від кімнатної до 300°C. Розрахунок дав наступні значення КТР: $\alpha_s = 7,54 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ і $\alpha_b = 4,24 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ за зсувами поверхневих і об'ємних плазмонів відповідно.

Ключові слова: поверхня стопу, коефіцієнт термічного розширення, плазмони, плазмонна спектроскопія.

For the first time, low-energy plasmons' reflection spectroscopy is used to determine the coefficient of thermal expansion (CTE) of the polycrystalline

Corresponding author: Mykhailo Oleksiyovych Vasylyev
E-mail: vasil@imp.kiev.ua

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine
*National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37 Peremohy Ave., UA-03056 Kyiv, Ukraine*

Citation: M. O. Vasylyev, V. M. Shyvanyuk, V. M. Kolesnik, S. M. Voloshko, V. V. Yanchuk, and I. O. Kruhlov, Thermal Expansion of the FeNi51 Alloy Surface, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 40, No. 6: 739–748 (2018) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.40.06.0739.

FeNi51 alloy surface. The experiment is carried out under ultrahigh vacuum conditions. A detailed analysis of the plasmon energy loss spectra of primary electrons in the 50–600 eV range for surface layers is performed. The method for determining the CTE is based on measuring of the temperature dependence of energy shifts of the surface and bulk plasmons in the temperature range from room temperature to 300°C. Taking into account the energy shifts when the alloy sample is heated for the surface and bulk plasmons, the following CTE values are obtained: $\alpha_s = 7.54 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ and $\alpha_b = 4.24 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, respectively.

Key words: alloy surface, coefficient of thermal expansion, plasmons, plasmon spectroscopy.

Впервые низкоэнергетическая плазменная спектроскопия на отражение применена для определения коэффициента термического расширения (КТР) поверхности поликристаллического сплава FeNi51. Эксперимент проведён в условиях сверхвысокого вакуума. Метод определения КТР основан на измерении температурной зависимости сдвигов энергии поверхностных и объёмных плазмонов в интервале температур от комнатной до 300°C. Расчёт дал следующие значения КТР: $\alpha_s = 7,54 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ и $\alpha_b = 4,24 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ по сдвигам поверхностных и объёмных плазмонов соответственно.

Ключевые слова: поверхность сплава, коэффициент термического расширения, плазмоны, плазменная спектроскопия.

(Отримано 3 квітня 2018 р.)

1. ВСТУП

Відомо, що ефекти ангармонізму в об'ємі кристалу і на його поверхні істотно відрізняються. Зокрема, теплове розширення приповерхневих шарів у напівпровідникових і металевих матеріалах має свої особливості внаслідок відмінності міжатомових взаємодій на поверхні і в об'ємі [1, 2]. Дослідження на монокристалах чистих металів показали, що головною особливістю поверхневого ангармонізму є істотне перевищення (у 2–10 разів) лінійного коефіцієнта термічного розширення в напрямку нормалі до поверхні в порівнянні з об'ємною ґратницею. Дані щодо поверхневого розширення металевих стопів поки достатньо обмежені. Найбільше число робіт по вимірюванню лінійного коефіцієнта термічного розширення в напрямку нормалі до поверхні зразка (α) виконане за допомогою методи дифракції повільних електронів (ДПЕ) у надвисокому вакуумі. Величину α обчислюють, в даному випадку, за температурним зсувом дзеркального Бреґґового максимуму, зумовленого зміною відстані між паралельними поверхневими площинами.

Слід зазначити, що через особливості динамічної природи диф-

ракції повільних електронів, дана метода придатна тільки для дослідження монокристалічних зразків. Високі вимоги до стану поверхні унеможливають вивчати в даному випадку ангармонічні ефекти на металевих поверхнях, підданих різним видам зовнішніх енергетичних впливів, зокрема, механічним, йонно-плазмовим, лазерним та ін. Крім того, метода ДПЕ не вирізняється високою точністю при визначенні поверхневого коефіцієнта термічного розширення (КТР). Застосування плазмонної спектроскопії (ПС) уможливорює істотно розширити коло досліджуваних металевих матеріалів, зокрема за рахунок полікристалічних і аморфних. В роботі [3] вперше показано перспективність даної методики для вимірювання КТР на прикладі полікристалічного Al. Виявилось, що КТР поверхні алюмінію приблизно вдвічі більше, ніж КТР для об'єму металу. В даному випадку інформацію про КТР одержано від шару, товщина якого становила близько 1 нм.

Мета даної роботи полягає в дослідженні особливостей термічного розширення поверхневої області полікристалічного стопу FeNi51 із використанням методи низькоенергетичної спектроскопії плазмонів на відбиття.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Об'єктом дослідження був стоп FeNi, злиток якого масою 150 г було витоплено з високочистих вихідних компонентів заліза та нікелю. Хемічна аналіза стопу показала наявність 50,8% мас. Ni. Після витоплення зливок було провальцьовано на вальцівному стані із проміжними відпалами до товщини 1 мм. Гомогенізація стопу проводилася у вакуумі за температури 900°C протягом 12 год. Експериментальні зразки розмірами 10×10×1 мм³ вирізали за допомогою відрізного станка STRUERS, а поверхню зразків шліфували абразивним SiC папером, починаючи від № 100 і закінчуючи № 2000. Згідно з результатами рентгеноструктурної аналізи, всі зразки мали повністю гранецентровану кубічну структуру.

Дослідження характеристичних втрат енергії електронів виконувались із використанням надвисоковакуумного низькоенергетичного електронного спектрометра, обладнаного чотирисітковим квазінапівсферичним енергоаналізатором, а також електронною та йонною гарматами (рис. 1).

Робочий тиск залишкових газів у камері спектрометра становив $P = 6 \cdot 10^{-8}$ Па. Для виділення піків в спектрі вторинних електронів, при використанні енергоаналізатора з гальмуючим полем, використана методика одноразового диференціювання кривої затримки вторинного струму шляхом реєстрації сигналу першої гармоніки струму колектора при модуляції затримувального по-

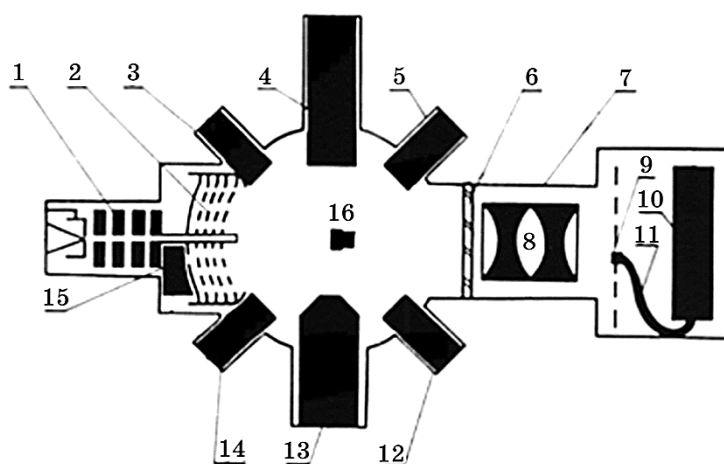


Рис. 1. Блок-схема експериментальної установки для дослідження металевих поверхнь: 1 — електронна гармата, 2 — напівсферичний енергоаналізатор, 3 — йонна гармата, 4 — монопольний мас-спекрометр, 5 — манометричний перетворювач, 6 — вікно для спостереження, 7 — фотометр, 8 — об'єктив, 9 — діафрагма, 10 — ФЕП, 11 — волокнистий світловод, 12 — джерело кисню, 13 — циліндричний дзеркальний аналізатор, 14 — нахилена електронна гармата, 15 — ВЕУ, 16 — зразок.

Fig. 1. The block-scheme of the experimental installation for metal surfaces' investigation: 1—electron gun, 2—hemispherical energy analyser, 3—ion gun, 4—monopole mass spectrometer, 5—gauge converter, 6—window for supervision, 7—photometer, 8—lens, 9 — diaphragm, 10—sensor, 11—fibre-optic guide, 12—source of oxygen, 13—cylindrical mirror analyser, 14—inclined e-gun, 15—VEU, 16—experimental sample.

тенціялу синусоїдальною напругою [4]. Застосування модуляційної методики уможливило виділити чистий сигнал у вигляді dN/dE і відокремити внесок фону від внеску істинно вторинних електронів. Енергетична роздільна здатність енергоаналізатора, оцінена за «peak-to-peak»-амплітудою диференційованого пружного піку, при $E_0 = 200$ еВ становить $\Delta E/E_0 = 0,6\%$, а при $E_0 = 500$ еВ — $\Delta E/E_0 = 0,3\%$ відповідно. Модульовальна синусоїдальна напруга первинного пучка електронів з частотою 5540 Гц у всьому інтервалі енергій становила 3–4 В.

Для очищення поверхні зразків використовувалася йонна гармата з йонізацією робочого газу електронним ударом. В якості робочого газу використовувався спектрально чистий аргон, попередньо очищений від активних домішок за допомогою сублимаційного насосу. Зразки опромінювали по нормалі до поверхні пучком йонів Ar^+ діаметром 4 мм з густиною струму 5 мкА/см^2 і енергією 600 еВ. Після такого оброблення зразки відпалювали

для заліковування радіаційних дефектів.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Типовий енергетичний спектр вторинно-електронної емісії $N(E)$ має вигляд, зображений на рис. 2 [5]. Відомо, що вторинна електронна емісія виникає при взаємодії первинного пучка електронів малих енергій з поверхнею мішені в результаті процесів пружного і непружного розсіяння первинних електронів, а також емісії власних електронів матеріялу. На рисунку 2 показано декілька характерних енергетичних областей в спектрі $N(E)$ в залежності від характеру взаємодії первинних електронів з кристалічною ґратницею поверхні металевої мішені (відповідні ділянки 1–4 на рис. 2).

Ділянка 1 відповідає пружно відбитим первинним електронам, для яких характерним є збереження первинної енергії E_0 . При цьому в спектрі $N(E)$ спостерігається вузький пружний пік. Група спектральних піків поблизу пружного піку обумовлена

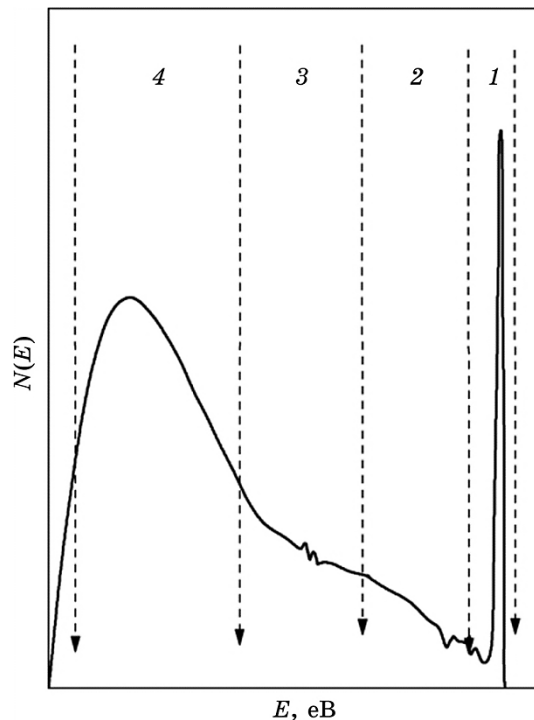


Рис. 2. Типовий енергетичний спектр $N(E)$ вторинних електронів.

Fig. 2. Typical energy spectrum $N(E)$ of the secondary electrons.

емісією електронів, які зазнали втрати енергії на збудження в матеріалі міжзонних переходів, електронних коливань плазмонного типу і йонізацію внутрішніх електронних оболонок (ділянки 1–3). Крім зазначених особливостей, на ділянці 3 присутня тонка структура збудження Оже-електронів твердого тіла. Широкий пік в області малих енергій (ділянка 4) пов'язаний з емісією власних вторинних електронів поверхні матеріалу мішені. Ширина даної ділянки лежить в діапазоні від нуля до декількох десятків електрон-вольт.

Характеристичні втрати електронів, які інтерпретувалися як відповідні поверхневим і об'ємним плазмонам, вимірювалися в інтервалі енергій пучка первинних електронів E_0 від 50 еВ до 600 еВ. Спектри характеристичних втрат склалися з піків, які інтерпретувалися як відповідні поверхневим і об'ємним плазмонам, міжзонним переходам і йонізаційним втратам. Відповідно до мети даної роботи, було виміряно енергії поверхневих E_s і об'ємних

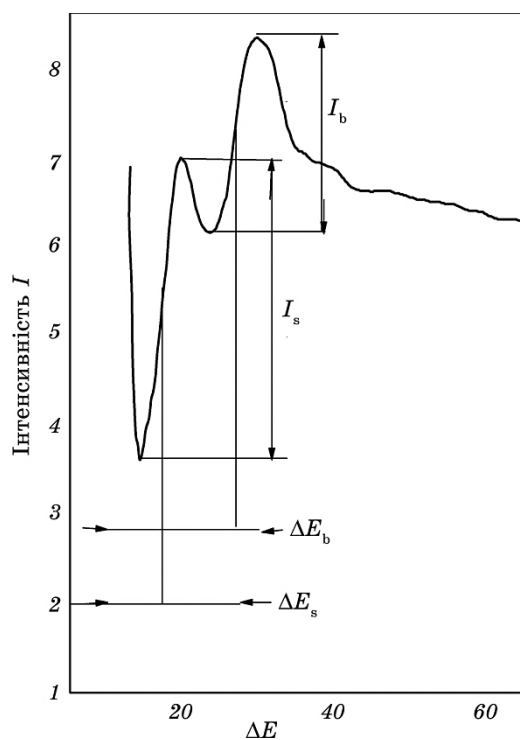


Рис. 3. Схема міряння енергії та інтенсивності поверхневих (E_s) і об'ємних (E_b) плазмонів.

Fig. 3. Measurement scheme of the surface (E_s) and bulk (E_b) plasmons' intensity and energy.

E_b плазмонів в залежності від енергії первинних електронів E_0 . Встановлено, що величина енергії плазмонних коливань обох типів слабо залежить від E_0 . Аналогічна закономірність відзначається і в інших роботах [6].

Схему типового спектру плазмонних втрат і принципи мірювання основних експериментальних параметрів представлено на рис. 3. Розрахунок показав, що за умов використаного діапазону енергій первинних електронів, максимальна товщина досліджуваного шару складає близько 2 нм [7].

Усереднені за енергією первинних електронів E_0 значення енергії поверхневих (E_s) і об'ємних (E_b) плазмонів за кімнатної температури, а також відношення E_b/E_s для чистих компонентів і стопу FeNi51 наведено в табл. 1.

Як відомо, в наближенні моделю газу вільних електронів енергії поверхневого плазмона E_s і об'ємного плазмона E_b пов'язані наступним співвідношенням [9]:

$$E_s = E_b / \sqrt{1 + \epsilon}, \tag{1}$$

де ϵ — діелектрична постійна. Для системи «метал–вакуум» приймається, що $\epsilon = 1$. В цьому випадку можна вважати, що:

$$E_s = E_b / \sqrt{2} \text{ або } E_b / E_s = 1,4. \tag{2}$$

Як видно з таблиці 1, одержано більш високі значення E_b/E_s в порівнянні з теоретичною величиною для Fe, тоді як у випадку Ni і стопу FeNi51 результат протилежний, тобто експериментальні значення E_b/E_s дещо менші за теоретичні.

Відмінність одержаних експериментальних даних від моделю вільного електронного газу, що неодноразово спостерігалася для великої кількості масивних зразків перехідних металів, може бути обумовлена декількома причинами: для металів, у яких кістякові електрони зв'язані сильніше, ніж валентні, енергія плаз-

ТАБЛИЦЯ 1. Усереднені значення енергії поверхневих (E_s) і об'ємних (E_b) плазмонів, а також відношення E_b/E_s .

TABLE 1. The average value of the surface (E_s) and bulk (E_b) plasmons' energy and E_b/E_s relation.

Тип плазмонів	Fe	Ni	FeNi51
E_s , eV	12,82	20,15	19,42
E_b , eV	23,11	26,13	25,85
E_b/E_s	1,80	1,29	1,33

монів легко розраховується в моделю вільних електронів. Однак у випадку, коли енергії зв'язку обох зазначених груп електронів співмірні, даний модель не дає адекватних результатів, оскільки надзвичайно важко визначити зонну приналежність електронів в колективних коливаннях. Крім того, впливають міжзонні переходи, особливості структури поділу метал-вакуум і фізико-хімічний стан металевої поверхні [8, 9].

При дослідженні температурної залежності поведінки обох типів плазмонів для стопу FeNi51 встановлено зсув їх енергії з підвищенням температури в сторону менших значень (рис. 4). Як видно з даного рисунка, температурна залежність має лінійний характер.

Авторами [10], зважаючи на відоме співвідношення для частоти плазмона

$$E = \hbar\omega = \hbar \sqrt{\frac{e^2 n}{m\epsilon_0}}, \quad (3)$$

де n — концентрація електронів провідності, e — заряд електрона, m — маса електрона, зроблено висновок про взаємозв'язок енергії плазмона з температурною залежністю густини електронів і, відповідно, з термічним розширенням кристалічної ґратки, тобто зміною міжплощинних відстаней по нормалі до поверхні.

Зниження енергії плазмонів при нагріванні стопу свідчить про зменшення концентрації електронів провідності, що обумовлено збільшенням міжплощинних відстаней. Найбільш суттєво концентрація таких електронів зменшується для поверхні, що може

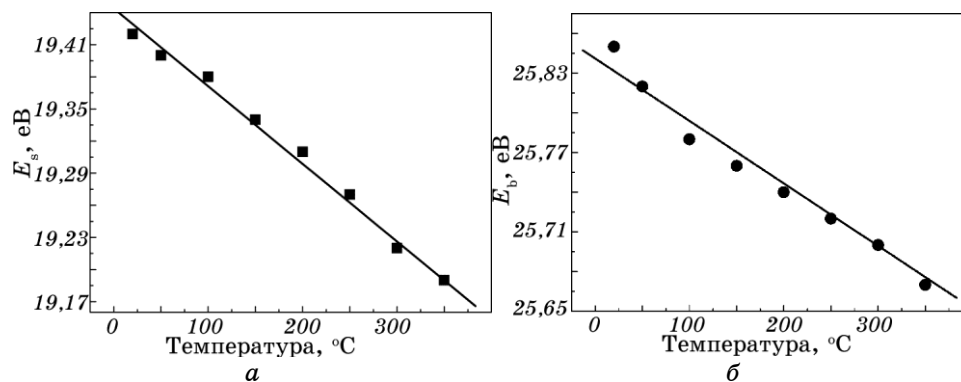


Рис. 4. Температурна залежність енергії поверхневого E_s (а) і об'ємного плазмона E_b (б).

Fig. 4. The temperature dependence of the surface E_s (a) and bulk E_b (b) plasmon energy.

бути пов'язано з особливостями поверхневої реконструкції та релаксації, а також з присутністю дефектів структури і залишкових оксидів.

Мірою такої температурної релаксації кристалічної ґратниці може слугувати величина відносної зміни міжплощинних відстаней $\Delta d/d$. Ґрунтуючись на принципах, викладених в [11], можна представити зміну міжплощинної відстані $\Delta d/d$ як

$$\frac{\Delta d}{d} = 2 \frac{\Delta E}{E}, \quad (4)$$

де ΔE — зсув енергії при нагріванні, E — усереднена енергія об'ємного плазмона.

Для розрахунку коефіцієнта термічного розширення стопу використувувалася формула, запропонована в роботі [10]:

$$\alpha = 2\Delta E/(E\Delta T), \quad (5)$$

де ΔE — зміщення енергії об'ємного плазмона в температурному інтервалі ΔT , E — усереднене значення енергії плазмона в даному температурному інтервалі. Розрахунок за рівнянням (5) дав наступні значення КТР: $\alpha_s = 7,54 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ і $\alpha_b = 4,24 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ за зсувами поверхневих і об'ємних плазмонів відповідно. Тобто КТР поверхні стопу приблизно вдвічі більший за КТР для глибших шарів.

4. ВИСНОВКИ

Надано опис надвисоковакуумного низькоенергетичного електронного спектрометра для вимірювання характеристикних втрат енергії первинних електронів в діяпазоні 50–600 еВ.

Проведено детальну аналізу температурних залежностей спектрів плазмонних втрат енергії первинних електронів в зазначеному діяпазоні енергій для поверхні полікристалічного стопу FeNi51.

Визначено енергетичні зсуви для поверхневих і об'ємних плазмонів в інтервалі температур від кімнатної до 300°C.

Запропоновано методику визначення коефіцієнта термічного розширення на основі аналізу енергетичних зсувів для поверхневих і об'ємних плазмонів. Останні зумовлено зміною міжплощинних відстаней і, відповідно, зменшенням концентрації електронів провідності на поверхні і в більш глибоких шарах. Розрахунок дав наступні значення КТР: $\alpha_s = 7,54 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ і $\alpha_b = 4,24 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ за зсувами поверхневих і об'ємних плазмонів відповідно. Тобто КТР поверхні стопу приблизно вдвічі більший,

ніж КТР об'єму.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Б. А. Нестеренко, О. В. Снитко, *Физические свойства атомно-чистой поверхности полупроводников* (Киев: Наукова думка: 1983).
2. М. А. Васильев, *Структура и динамика поверхности переходных металлов* (Киев: Наукова думка: 1988).
3. В. Е. Корсуков, *Физика твёрдого тела*, **25**: 3250 (1983).
4. М. А. Vasil'ev and S. D. Gorodetsky, *Vacuum*, **37**: 723 (1987).
5. В. Т. Черепин, М. А. Васильев, *Методы и приборы для анализа поверхности материалов: Справочник* (Киев: Наукова думка: 1982).
6. М. А. Vasylyev and V. A. Tinkov, *Surf. Rev. Lett.*, **15**: 635 (2008).
7. В. А. Тиньков, *Успехи физики металлов*, **7**: 117 (2006).
8. C. Colliex, M. Kociak, and O. Stéphan, *Ultramicroscopy*, **162**: A1 (2016).
9. Yo. Fujiyoshi, T. Nemoto, and H. Kurata, *Ultramicroscopy*, **175**: 116 (2017).
10. A. Bagchi, C. B. Duke, P. J. Feibelman, and J. O. Porteus, *Phys. Rev. Lett.*, **27**: 998 (1971).
11. В. Е. Корсуков, А. С. Лукьяненко, В. Н. Светлов, *Поверхность. Физика, химия, механика*, № 11: 28 (1983).

REFERENCES

1. B. A. Nesterenko and O. V. Snitko, *Fizicheskie Svoystva Atomno-Chistoy Poverkhnosti Poluprovodnikov* [Physical Properties of the Atomic Free Surface of Semiconductors] (Kiev: Naukova Dumka: 1983) (in Russian).
2. M. A. Vasylyev, *Struktura i Dinamika Poverkhnosti Perekhodnykh Metallov* [Structure and Dynamics of the Surface of Transition Metals] (Kiev: Naukova Dumka: 1988) (in Russian).
3. V. E. Korsukov, *Fizika Tverdogo Tela*, **25**: 3250 (1983) (in Russian).
4. M. A. Vasil'ev and S. D. Gorodetsky, *Vacuum*, **37**: 723 (1987).
5. V. T. Cherepin and M. A. Vasylyev, *Metody i Pribory dlya Analiza Poverkhnosti Materialov: Spravochnik* [Methods and Instruments for Analysis of Materials' Surface: Handbook] (Kiev: Naukova Dumka: 1982) (in Russian).
6. M. A. Vasylyev and V. A. Tinkov, *Surf. Rev. Lett.*, **15**: 635 (2008).
7. V. O. Tin'kov, *Uspehi Fiziki Metallov*, **7**: 117 (2006) (in Russian).
8. C. Colliex, M. Kociak, and O. Stéphan, *Ultramicroscopy*, **162**: A1 (2016).
9. Yo. Fujiyoshi, T. Nemoto, and H. Kurata, *Ultramicroscopy*, **175**: 116 (2017).
10. A. Bagchi, C. B. Duke, P. J. Feibelman, and J. O. Porteus, *Phys. Rev. Lett.*, **27**: 998 (1971).
11. V. E. Korsukov, A. S. Luk'yanenok, and V. N. Svetlov, *Poverkhnost'. Fizika, Khimiya, Mekhanika*, No. 11: 28 (1983) (in Russian).